

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-247310

(43)Date of publication of application : 11.09.2001

(51)Int.Cl.

C01F 11/18
// C08K 9/02
D21H 17/67

(21)Application number : 2000-058272

(71)Applicant : NITTETSU MINING CO LTD

(22)Date of filing : 03.03.2000

(72)Inventor : TANABE KATSUYUKI
MITSUHASHI KOHEI

(54) SILICA-CALCIUM CARBONATE COMPOSITE PARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING THE COMPOSITE PARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide silica-calcium carbonate composite particles which have the characteristics of both synthetic silica and calcium carbonate without deteriorating the characteristics, and to provide a method for producing the silica-calcium carbonate composite particles.

SOLUTION: This method for producing the silica-calcium carbonate composite particles, characterized by comprising adding synthetic silica such as colloidal silica until to reach a carbonization degree of 95% after the start of the carbonization in a carbonization reaction process, namely a process for forming the calcium carbonate, typically a process for stirring a calcium hydroxide slurry and simultaneously introducing a mixture gas of carbon dioxide with air to the slurry to carry out the carbonization reaction, continuously introducing the mixture gas to continue the carbonization reaction, and finally finishing the carbonization reaction, when the slurry reaches pH 7.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3392099

[Date of registration] 24.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-247310

(P2001-247310A)

(43) 公開日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テグコード [*] (参考)
C 0 1 F 11/18		C 0 1 F 11/18	D 4 G 0 7 6
// C 0 8 K 9/02		C 0 8 K 9/02	4 J 0 0 2
D 2 1 H 17/67		D 2 1 H 17/67	4 L 0 5 5

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2000-58272(P2000-58272)	(71) 出願人	000227250 日鉄鉱業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目3番2号
(22) 出願日	平成12年3月3日 (2000.3.3)	(72) 発明者	田辺 克幸 東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日 鉄鉱業株式会社内
		(72) 発明者	三ツ 幸平 東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日 鉄鉱業株式会社内
		(74) 代理人	100108741 弁理士 渡邊 順之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカー炭酸カルシウム複合粒子及びその複合粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 合成シリカと炭酸カルシウムの両者の特性を低減することなく併せ持つシリカー炭酸カルシウム複合粒子及びその製造方法の提供。

【解決手段】 炭酸カルシウムの形成工程である炭酸化反応過程、典型的には、水酸化カルシウムスラリーを攪拌しながら二酸化炭素と空気との混合ガスを導入して炭酸化反応を行う過程において、炭酸化開始後炭酸化率が95%に達するまでに、コロイダルシリカ等の合成シリカを添加するとともに、引き続き混合ガスを導入して炭酸化反応を継続させ、スラリーpHが7に達した時点で炭酸化反応を終了させることにより該複合粒子を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭酸化反応終了までに合成シリカ微粒子を添加し、炭酸カルシウムの表面に平均粒子径が1nm～100nmの範囲にある合成シリカ微粒子を付着させ固定したことを特徴とするシリカー炭酸カルシウム複合粒子。

【請求項2】炭酸カルシウムが化学的沈澱反応により生成した合成炭酸カルシウムであることを特徴とする請求項1に記載のシリカー炭酸カルシウム複合粒子。

【請求項3】炭酸カルシウムが紡錘状炭酸カルシウムであることを特徴とする請求項1に記載のシリカー炭酸カルシウム複合粒子。

【請求項4】炭酸カルシウム表面に固定したシリカがコロイダルシリカ微粒子及び/又は無水シリカ微粒子であることを特徴とする請求項1、2または3に記載のシリカー炭酸カルシウム複合粒子。

【請求項5】炭酸カルシウムの形成工程である炭酸化反応過程において、合成シリカ微粒子を添加し、その後炭酸化反応を完了させることを特徴とするシリカー炭酸カルシウム複合粒子の製造方法。

【請求項6】合成シリカの添加時期が、炭酸化反応過程において、炭酸化率が95%に達するまでであることを特徴とする請求項5に記載のシリカー炭酸カルシウム複合粒子の製造方法。

【請求項7】合成シリカの添加時期が、炭酸化反応過程において、炭酸カルシウムの結晶核生成後から炭酸化率が95%の間であることを特徴とする請求項5に記載のシリカー炭酸カルシウム複合粒子の製造方法。

【請求項8】炭酸カルシウムが紡錘状炭酸カルシウムであることを特徴とする請求項5、6又は7に記載のシリカー炭酸カルシウム複合粒子の製造方法。

【請求項9】炭酸化過程で添加する合成シリカが、コロイダルシリカ及び/又は無水シリカであることを特徴とする請求項5ないし8のいずれか1項に記載のシリカー炭酸カルシウム複合粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、合成シリカの優れた特性と炭酸カルシウムの優れた特性とを併せ持つシリカー炭酸カルシウム複合粒子及びそのシリカー炭酸カルシウム複合粒子の製造方法に関する。より詳しくは、高比表面積、高ガス吸収能力及高吸油量等の優れた性能を有する合成シリカの特性を低減させることなく、炭酸カルシウム粒子表面にそのまま固定したことを特徴とする、新規な構造のシリカー炭酸カルシウム複合粒子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】本発明の複合粒子を形成する一方の成分である炭酸カルシウムについては、工業的に用いられているものには、重質炭酸カルシウムと軽質炭酸

カルシウムとがある。前者の重質炭酸カルシウムは、天然に産出する白色度の高い結晶質石灰石の微粉砕品であり、粉砕、分級という比較的簡易なプロセスで製造できる。その粒子は、物理的粉砕物に特有な不定形で粒度分布が広いものであるが、高白色度や経済性を生かして、プラスチック、ゴム、樹脂、製紙用の填料や顔料として広く用いられている。

【0003】後者の合成炭酸カルシウムは、化学的に合成した炭酸カルシウムであり、軽質あるいは沈降性炭酸カルシウムとも呼ばれている。その製造方法には、水酸化カルシウムスラリーに二酸化炭素を導入し化学的に沈殿させる炭酸ガス化合法、塩化カルシウムと炭酸ソーダとの反応を利用して沈殿させる塩化カルシウムソーダ法、水酸化カルシウムと炭酸ソーダとの反応を利用して沈殿させる石灰ソーダ法、水酸化カルシウムと炭酸水素カルシウムとの反応を利用して沈殿させる水処理法等が知られている。

【0004】合成炭酸カルシウムの製造方法には、前記したとりの既知の方法があるが、国内では良質の石灰石原料が豊富に産出することから、炭酸ガス化合法によって製造されるケースがほとんどである。その合成炭酸カルシウムの製造においては、原料とする清石灰スラリー中のカルシウムの濃度、炭酸化反応を行う温度や炭酸化の速度等の製造条件を調節することによって、粒子形状、粒子径等がある範囲においてコントロールすることが可能である。

【0005】その形態としては、具体的には、コロイド状、立方体状、紡錘状、柱状等がよく知られており、それぞれで主たる用途も異なる。すなわち、コロイド状炭酸カルシウムは、粒子径が0.04～0.08μmのコロイド状粒子で、プラスチック、ゴム、塗料等の填料として用いられている。立方体状炭酸カルシウムは、粒子径が0.1～0.2μmの立方体状粒子で、特に製紙用の顔料として優れている。

【0006】また、紡錘状炭酸カルシウムは、長径0.5～5.0μm、短径0.1～1.0μmの紡錘状粒子で、製紙用填料等として広く利用されている。柱状炭酸カルシウムは、長径1.0～2.0μm、短径0.1～1.0μmの柱状粒子で、その用途としては製紙用の顔料、填料等が挙げられる。この合成炭酸カルシウムは、前記したとりの製造工程が比較的簡易であり、経済性、物性的な安定性、粒子形状の多様性、高白色度等の優れた特徴を有しており、様々な工業的用途で使われている。

【0007】本発明の複合粒子を形成するもう一方の成分である合成シリカについて記載すると以下のとおりである。工業系シリカ系素材には、コロイダルシリカ、シリカゲル、無水シリカ、ホウトカーボン等があり、高比表面積、ガス吸着能の高さ、微細性、細かい空隙への浸透力や吸着力、付着力の高さ、高吸油性、粒子の均一

性、高分散性等の優れた特性を活かして、幅広い分野で利用されている。

【0008】そのうちのコロイダルシリカは、ケイ酸化合物から不純物を除去して無水ケイ酸のゾルとし、pHおよび濃度を調節し、ゾルを安定化させた球状、連鎖状、不定形等の形状を有する非晶質シリカであり、樹脂の加工性改良剤、ワックス、サイジング剤、ラテックスの品質改良剤、バンデーン、印刷用紙の印刷適性向上剤あるいは金属表面処理剤等として用いられている。

【0009】また、シリカゲルは、ケイ酸ソーダを無機酸で分解することによって得られる含水ケイ酸であり、食品、医薬、繊維、ガスもしくは空気等の脱湿乾燥剤、触媒やその担体、ゴム充填剤、又は塗料やインキの増粘もしくは沈降防止剤等の用途で使用されている。無水シリカは、四塩化ケイ素の加水分解によって得られるもので、塗料、インキ、樹脂、ゴム等の充填剤や補強剤等に利用されている。

【0010】このように工業用無機系素材の中でも、炭酸カルシウム及びシリカ系素材は、最も広く用いられている素材であるが、それぞれ優れた特性を有している反面、短所も持ち併せている。例えば、炭酸カルシウムは、ゴム用填料として用いた場合、表面が不活性でゴム分子に対して化学的にも物理的にも親和性が乏しいため、ゴム製品の補強効果が欠ける。

【0011】そして、製紙用、特に印刷紙用の顔料や填料として用いた場合、インキの吸収性が合成シリカよりも低いため、インキセツ性、インキの裏抜け、印刷部の不透明性の面で支障をきたすことがある。しかも、酸に対する抵抗性に乏しいことから、硫酸バンドを用いる酸性抄紙等、酸性物質との併用が困難である。さらに、シリカ系素材は、製紙用顔料として用いた場合、塗工剤の粘度上昇の原因となることから、塗工剤中への高配合が難しい。なお、ゴム用填料としても、ゴム組成物の粘度が著しく高くなることが指摘されている。

【0012】また、コロイダルシリカは、溶液の温度、pH、電解質濃度等の変動や、長期保存、有機溶剤等に対する安定性の面で問題を生じることがある。さらに、炭酸カルシウム等と比較して高価であることも、製品中への高配合や大量使用の妨げとなっている。そのようなことで、炭酸カルシウムに関しては、その欠点を解消あるいは低減すべく、炭酸カルシウムとシリカを複合化する技術やその用途に関する研究が古くから行われており、多くの提案がなされている。

【0013】例えば、特公昭60-72963号公報には、炭酸カルシウム粒子表面を無機酸によって活性化し、その表面にケイ酸あるいはケイ酸塩を反応させることによって生成される CaSiO_3 を介してケイ酸あるいはケイ酸塩の被覆層が形成された複合改質顔料が提案されている。

【0014】また、特公平4-63007号公報には、

炭酸カルシウム等の粉体と水和ケイ酸との混合物を粉砕するという物理的手法によって、インクの裏抜け防止性能を備えた紙の填料に好適な、炭酸カルシウム等の粉体と水和ケイ酸との特異な複合粉体の製造方法、特開平11-107189号公報には、炭酸カルシウム等の微粒子をケイ酸アルカリ溶液中に分散させ、そこに特定の条件下に鉱酸を添加することによって、水和ケイ酸粒子中に炭酸カルシウム等の微粒子が均一に複合化された複合粒子の製造方法が提案されている。

【0015】さらに、シリカと炭酸カルシウムの複合体等の用途としては、例えば農業用担体（特開昭60-22402号公報）、感熱記録材料配合剤（特開昭61-118287号公報）、インクジェット記録紙用顔料（特公平8-1038号公報）、ゴム等の補強用充填剤（特開平11-29319号公報）等が挙げられるが、そこには、前記した複合体と異なる製法あるいは構造のものが例示されているものもある。

【0016】例えば、特開昭60-22402号公報に記載の複合体は、Zn、Mg、Al等の金属を炭酸化反応時に共存させることにより、複合体中に該金属を共存させたものであり、特開昭61-118287号公報の複合体は、ケイ酸ソーダと水酸化カルシウム等の水溶性カルシウム化合物とを炭酸化反応により共存させたものであり、特公平8-1038号公報の複合体はケイ酸ソーダと塩化カルシウムとを反応させて得たケイ酸カルシウムを炭酸化反応により得たものである。

【0017】これらの技術は炭酸カルシウムの欠点を補いシリカの有する特性を生かすという点で、ある程度の効果を見ることができるとは、しかしながら、その複合体は、特開平4-63007号公報あるいは特開平11-29319号公報に開示の物理的手法によるものを除き、系内で炭酸カルシウムの表面にシリカを沈澱させシリカ膜を被覆しようとするもの、炭酸カルシウムとシリカとを共沈したものの、あるいはケイ酸カルシウムを形成しそれを更に炭酸化したものであり、いずれも系外よりシリカ微粒子を添加し炭酸カルシウム表面にシリカ微粒子を付着、固定したのではない。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】以上のとおりであるから、これまでの化学的手法による複合体の形成は、シリカ粒子をそのまま炭酸カルシウム粒子表面に固定したものでなく、その結果、シリカ微粒子の有する優れた特性をそのまま保有することができず、その特性を限られた範囲でしか発揮させることができていない。そのようなことで、本発明者らは、炭酸カルシウムの高機能化を目的に、合成シリカと炭酸カルシウムとの複合化について鋭意研究を重ね、その結果、開発したのが本発明である。

【0019】したがって、本発明は、高比表面積、ガス吸着能の高さ、微細性、細かい空隙への浸透力や吸着

力、付着力の高さ、高吸油性、粒子の均一性、高分散性等の優れた特性を有する合成シリカと炭酸カルシウムとの優れた特性を低減することのない新規なシリカ-炭酸カルシウム複合粒子及びその製造方法を提供することとを解決すべき課題とするものである。すなわち、本発明は、合成シリカと炭酸カルシウムの両者の優れた特性を併せもつ新規なシリカ-炭酸カルシウム複合粒子及びその製造方法を提供することを目的とするのである。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記した課題を達成する新規なシリカ-炭酸カルシウム複合粒子及びその製造方法を提供するものであり、その複合体は、炭酸化反応終了までに合成シリカ微粒子を添加し、炭酸カルシウムの表面に平均粒子径が1nm~100nmの範囲にある合成シリカ微粒子を付着させ固定したことを特徴とするものである。また、そのシリカ-炭酸カルシウム複合粒子の製造方法は、炭酸カルシウムの形成工程である炭酸化反応過程において、合成シリカ微粒子を添加し、その後炭酸化反応を完了させることを特徴とするものである。

【0021】そして、本発明では、炭酸カルシウムの表面に合成シリカ微粒子を固定させたものであるから、その複合体は、高比表面積、ガス吸着能の高さ、微細性、細かい空隙への浸透力や吸着力、付着力の高さ、高吸油性、粒子の均一性、高分散性等の合成シリカの特性と、炭酸カルシウムの特性とが低減されることはなく、本発明の複合体は、両者の優れた特性を併せ有するものである。

【0022】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態及び詳細について説明するが、本発明は、それらによって限定されるものではなく、特許請求の範囲の記載によって特定されるものであることはいうまでもない。本発明のシリカ-炭酸カルシウム複合粒子は、前記したとおり炭酸カルシウムの形成工程である炭酸化反応過程において、合成シリカ微粒子を添加し、その後炭酸化反応を完了させることにより製造されるものである。

【0023】本発明の複合粒子を構成する2成分のうちの第1の成分である炭酸カルシウムについては、合成炭酸カルシウムが好ましいが、それに限られることはなく、一部を合成炭酸カルシウムとし、残りを重質炭酸カルシウムとしてもよい。その際には、大部分を重質炭酸カルシウムあるいは合成炭酸カルシウムのいずれとしてもよい。それらのことは目的とするシリカ-炭酸カルシウム複合粒子に要求される特性に応じて自由に選択できる。

【0024】特に炭酸カルシウムを合成炭酸カルシウムとせしめる場合には、それに様々な粒子形状や粒子径が知られていることから、目的とするシリカ-炭酸カルシウム複合粒子に要求される特性に応じて選択でき、本発

明の課題の達成には好適である。中でも紡錘状炭酸カルシウムは常温付近での製造が可能で製造条件の制御が比較的安易であるばかりでなく、本発明において合成シリカの付着効率も最も優れた点で好適である。

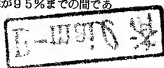
【0025】本発明の複合粒子を構成するもう1つの成分である合成シリカについては、天然に産出したシリカではなく、何らかの化学反応により人為的に製造されたものであれば特に制限されることはなく使用可能であり、それには、コロイダルシリカ、シリカゲル、無水シリカ、ホワイトカーボン等がある。それらシリカは、高比表面積、ガス吸着能の高さ、微細性、細かい空隙への浸透力や吸着力、付着力の高さ、高吸油性、粒子の均一性、高分散性等の優れた特性を活かして、幅広い分野で利用されているものである。

【0026】それら合成シリカのうち、コロイダルシリカは、ケイ酸化合物から不純物を除去して無水ケイ酸のゾルとし、pHおよび濃度を調節し、ゾルを安定化させた球状、連鎖状、不定形等の形状を有する非晶質シリカであり、シリカゲルは、ケイ酸ソーダを無機酸で分解することによって得られる含水ケイ酸である。また、無水シリカは、四塩化ケイ素の加水分解によって得られるものであり、ホワイトカーボンは有機ケイ素化合物やケイ酸ナトリウムの分解によって得られる含水微粉ケイ酸である。

【0027】前記したとおり、本発明では、各種の合成シリカが制限されることなく、使用可能であり、合成シリカについては特に制限されることはないが、本発明のシリカ-炭酸カルシウム複合粒子を得るには、それに適切な合成シリカを選択する必要がある。一次粒子の平均径が1~100nmの範囲にある合成シリカを使用することが必要である。また炭酸カルシウムへの吸着力、固着力の点では種々のシリカ系素材のなかでもコロイダルシリカや無水シリカが最も好適である。いずれにしても製造するシリカ-炭酸カルシウム複合粒子に要求される特性に応じて選択する必要がある。

【0028】つぎに、本発明のシリカ-炭酸カルシウム複合粒子の製造方法について詳述する。本発明のシリカ-炭酸カルシウム複合粒子は、炭酸カルシウムの形成工程のなかのカルシウムの炭酸化反応過程において、合成シリカを添加することによって製造される。カルシウム源としては、石灰石を焼成して製造した生石灰（炭酸カルシウム）を水とさせた消石灰（水酸化カルシウム）や、塩化カルシウム、硝酸カルシウム等が使用できる。また、これらの炭酸化には上記の生石灰製造時の排ガスの二酸化炭素含有ガスや二酸化炭素の純ガス、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カルシウム等の可溶性炭酸塩が利用できる。

【0029】合成シリカを添加する時期は、炭酸化反応前あるいは炭酸化反応開始から完了するまでの間であれば良く、より望ましくは炭酸化率が95%までの間であ



り、特に合成炭酸カルシウムと複合化させる場合には、炭酸化反応過程で炭酸カルシウムの結晶核生成開始時以降で炭酸化率が95%までの間であることが、合成シリカを炭酸カルシウム表面に強固にかつ効率よく付着、固定させる点で好適である。

【0030】ここにおける炭酸カルシウムの結晶核生成の開始は、炭酸化ガス化合法の場合には水酸化カルシウムスラリーの導電率を連続的に計測することで容易に知ることができる。例えば、コロイド炭酸カルシウムでは、導電率の一次降下を上昇に転換した時点で炭酸カルシウムの結晶核生成の開始時に一致する(石膏と石灰、No. 194, pp. 3-12, 1981)。また、紡錘状炭酸カルシウムでも、炭酸化反応初期に弱い導電率の一次降下が確認できる。

【0031】炭酸ガス化合法以外の方法で製造する場合、例えば炭酸化反応に炭酸カルシウム等の可溶性炭酸塩を使用する場合は、添加開始時から核の形成が始まるため、結晶核生成は炭酸化開始時に一致する。また、ここでの炭酸化率は以下の式によって表される。

炭酸化率 = (炭酸化反応によって生成した炭酸カルシウム中のカルシウム重量 ÷ 反応系内に存在するカルシウムの総重量) × 100

【0032】合成シリカの添加量に関しては、特に制限はなくシリカー炭酸カルシウム複合粒子に求められる合成シリカに由来する特性の度合いによって添加量は決定できるが、炭酸カルシウム100gに対して0.01g以上であることが望ましい。0.01g未満であると、合成シリカの特性がほとんど発揮されず、生成物としてのシリカ自体の性質はほとんど変わらないため、本発明の課題を達成できないことがある。上限についても特に制限はないが、炭酸カルシウムの比表面積により付着量には限界があるため、添加量が多すぎると遊離した合成シリカが増加することになる。この場合、経済的に不利になるばかりでなく、合成シリカの欠点が強調されることもある。

【0033】本発明のシリカー炭酸カルシウム複合粒子を構成する炭酸カルシウムに重質炭酸カルシウムを用いることも前記したとおり可能であり、その場合には、重質炭酸カルシウムスラリー中に合成炭酸カルシウムを形成する場合と同様にカルシウム源を加えたのち炭酸源を導入し、炭酸化反応を行うことが必要であり、その過程において合成シリカを添加することによって、シリカー炭酸カルシウム複合粒子を得る。

【0034】合成シリカの添加時期は、炭酸化の反応前あるいは反応開始直後から完了するまでの間であれば良いが、望ましくは重質炭酸カルシウムスラリーに加えられた水酸化カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム等のカルシウム源の炭酸化率が0~95%の間であることが好適である。なお、ここでの炭酸化率は、以下の式によって表される。

炭酸化率 = (炭酸化反応によって生成した炭酸カルシウム中のカルシウム重量 ÷ 重質炭酸カルシウムスラリー中に加えられたカルシウム源中のカルシウム重量) × 100

【0035】また、合成シリカの添加量については、特に制限はなく、シリカー炭酸カルシウム複合粒子に求められる合成シリカに由来する特性の度合いによって添加量は決定できるが、炭酸化が終了した時点における炭酸カルシウム100gに対して0.01g以上がより望ましいことは合成炭酸カルシウムと同様である。

【0036】以上の反応操作によって、炭酸カルシウム粒子表面に1~100nmの合成シリカが付着し固定された、本発明のシリカー炭酸カルシウム複合粒子は製造できる。また、本発明のシリカー炭酸カルシウム複合粒子の製造方法は、炭酸カルシウムの形成工程において合成シリカを添加するという新規でかつ簡便な手法で容易に実施することができる。そしてこのようにして得られたシリカー炭酸カルシウム複合粒子は、炭酸カルシウムがもつ優れた特性のほかに、高吸油性、プラスチック、ゴム等との親和性、ガス吸着性、触媒作用等のシリカ固有の特性をも併せもつという特徴を有する。

【0037】したがって、本発明のシリカー炭酸カルシウム複合粒子を、各種填料や顔料として用いた場合、印刷紙の印刷適性の向上や、ゴム、プラスチック等の強度向上といった効果が期待できる。また、その複合粒子は、炭酸カルシウムへの耐酸性付与、炭酸カルシウム表面の多孔質化による担持体としての利用、またはシリカの触媒作用に基づくところの炭酸カルシウムの酸性物質、有害ガス等の吸着除去もしくはその除去能力の向上等、高機能性炭酸カルシウムとして幅広い分野において優れた性能が期待できる。

【0038】

【実施例】本発明の実施例及び比較例を挙げて更に具体的に説明するが、本発明はこの実施例等によってなんら限定されるものではなく、特許請求の範囲の記載によって特定されるものであることは勿論である。

【0039】(実施例1)温度30℃に調節した濃度7.4重量%の水酸化カルシウムスラリー2.0kgを攪拌しながら、濃度25重量%の二酸化炭素と空気との混合ガスを、水酸化カルシウム100g当たり1.2リットル毎分の速度で導入し炭酸化反応を開始した。炭酸化率が20%に達した時点で、コロイダルシリカ(平均粒子径4.5nm、球状)の20重量%溶液300g(SiO₂重量に換算して、生成する炭酸カルシウム100g当たり30g)を添加するとともに、引き続き混合ガスを導入して炭酸化反応を継続させ、スラリーpHが7に達した時点で炭酸化反応を終了させた。

【0040】得られた生成物は、走査型電子顕微鏡(SEM)での観察によると、長径2.0μm、短径0.4μmの紡錘状炭酸カルシウム粒子表面にコロイダルシリ

カが付着し固定されているシリカー炭酸カルシウム複合粒子であった。また、紡錘状炭酸カルシウム表面の約9割がコロイダルシリカによって覆われており、シリカの単独粒子はわずかに認められる程度であった。それらのことは図1に示すとおりである。

【0041】[実施例2]温度30℃に調節した濃度7、3重量%の水酸化カルシウムスラリー2.0kgを攪拌しながら、濃度25容量%の二酸化炭素と空気との混合ガスを、水酸化カルシウム100g当たり1.2リットル毎分の速度で導入し炭酸化反応を開始した。炭酸率が80%に達した時点で、コロイダルシリカ(平均粒子径45nm、球状)の20重量%溶液300g(SiO₂重量に換算して、生成する炭酸カルシウム100g当たり30g)を添加するとともに、引き続き混合ガスを導入して炭酸化反応を継続させ、スラリーpHが7に達した時点で炭酸化反応を終了させた。

【0042】得られた生成物は、SEMでの観察によると、長径2.0μm、短径0.4μmの紡錘状炭酸カルシウム粒子表面にコロイダルシリカが付着し固定されているシリカー炭酸カルシウム複合粒子であった。また、紡錘状炭酸カルシウム表面の約4割がコロイダルシリカによって覆われていたが、その周囲にはシリカの単独粒子も微量ながら観察された。

【0043】[実施例3]35℃に調節した濃度5、6重量%の水酸化カルシウムスラリー2.0kgを攪拌しながら、コロイダルシリカ(平均粒子径20nm、球状)の20重量%溶液150g(SiO₂重量に換算して、生成する炭酸カルシウム100g当たり20g)を添加した。続いてポンペから濃度100容量%の二酸化炭素の純ガスを、水酸化カルシウム100g当たり0.3リットル毎分の速度で導入し炭酸化反応を開始し、スラリーpHが7に達した時点で炭酸化反応を終了させた。

【0044】得られた生成物は、SEMでの観察によると、長径1.5~2.0μm、短径0.3~0.4μmの紡錘状炭酸カルシウム粒子表面にコロイダルシリカが付着し固定されているシリカー炭酸カルシウム複合粒子であった。また、紡錘状炭酸カルシウム表面の全てがコロイダルシリカによって覆われており、シリカの単独粒子は認められなかった。

【0045】[実施例4]70℃に調節した濃度11、1重量%の水酸化カルシウムスラリー2.0kgを攪拌しながら、濃度25容量%の二酸化炭素と空気との混合ガスを、水酸化カルシウム100g当たり0.3リットル毎分の速度で導入して炭酸化反応を開始した。炭酸率が50%に達した時点で、コロイダルシリカ(太さ15nm、長径100nmの細長い形状)の20重量%溶液75g(SiO₂重量に換算して、生成する炭酸カルシウム100g当たり5g)を添加するとともに、引き続き混合ガスを導入して炭酸化反応を継続させ、スラリーpHが7に達した時点で炭酸化反応を終了させた。

【0046】得られた生成物は、SEMでの観察によると、長径1.5~2.0μm、短径0.2μmの柱状炭酸カルシウム粒子表面にコロイダルシリカが付着し固定されているシリカー炭酸カルシウム複合粒子であった。また、柱状炭酸カルシウム表面の約5割がコロイダルシリカによって覆われており、シリカの単独粒子はわずかに存在するのみであった。

【0047】[実施例5]110℃に調節した濃度5、3重量%の水酸化カルシウムスラリー2.0kgを攪拌しながら、ポンペから濃度100容量%の二酸化炭素の純ガスを、水酸化カルシウム100g当たり1.0リットル毎分の速度で導入し炭酸化反応を開始した。炭酸率が80%に達した時点で、コロイダルシリカ(平均粒子径20nm、球状)の20重量%溶液300g(SiO₂重量に換算して、生成する炭酸カルシウム100g当たり42g)を添加するとともに、引き続き混合ガスを導入して炭酸化反応を継続させ、スラリーpHが7に達した時点で炭酸化反応を終了させた。このスラリーを60℃まで加熱し、さらに3日間80℃を保持した。

【0048】得られた生成物は、SEMでの観察によると、平均粒径が0.08μmのコロイド状炭酸カルシウム粒子表面にコロイダルシリカが付着し固定されているシリカー炭酸カルシウム複合粒子であった。また、コロイダルシリカの単独粒子が周囲に認められるもの、コロイド状炭酸カルシウム表面の約4割はコロイダルシリカによって覆われていた。

【0049】[実施例6]温度30℃に調節した濃度7、5重量%の水酸化カルシウムスラリー2.0kgを攪拌しながら、濃度25容量%の二酸化炭素と空気との混合ガスを、水酸化カルシウム100g当たり1.2リットル毎分の速度で導入し炭酸化反応を開始した。炭酸率が20%に達した時点で、無水シリカ(アエロジル200、平均粒子径12nm)の4重量%溶液100g(SiO₂重量に換算して、生成する炭酸カルシウム100g当たり2g)を添加するとともに、引き続き混合ガスを導入して炭酸化反応を継続させ、スラリーpHが7に達した時点で炭酸化反応を終了させた。

【0050】得られた生成物は、SEMでの観察によると、長径2.0μm、短径0.4μmの紡錘状炭酸カルシウム粒子表面に無水シリカが付着し固定されているシリカー炭酸カルシウム複合粒子であった。また、紡錘状炭酸カルシウム表面の約3割がコロイダルシリカによって覆われており、無水シリカの単独粒子は観察されなかった。

【0051】[実施例7]濃度20重量%の重質炭酸カルシウム(平均粒径5.1μm、比表面積11,300cm²/g)スラリー2.0kgを攪拌しながら、工業用消石灰50gを添加し、スラリー温度を70℃に調節した後、濃度25容量%の二酸化炭素と空気との混合ガスを、水酸化カルシウム100g当たり0.1リットル毎

分の速度で導入し炭酸化反応を開始した。炭酸化率が40%に達した時点で、コロイダルシリカ(平均粒子径20nm)の20重量%溶液200g(SiO₂重量に換算して、重質炭酸カルシウム100g当たり10g)を添加するとともに、引き続き混合ガスを導入して炭酸化反応を継続し、スラリーpHが7に達した時点で炭酸化反応を終了させた。

【0052】得られた生成物は、SEMでの観察によると、重質炭酸カルシウム表面の約8割にコロイダルシリカ粒子が付着、固定されているシリカ-炭酸カルシウム複合粒子であり、単独粒子のシリカ粒子が認められたが、その量は極僅かであった。水酸化カルシウムの炭酸化反応によって生成した炭酸化カルシウムは、粒径0.04~0.06μmの新たな粒子を形成して、重質炭酸カルシウム表面に付着しているのが確認されたほか、反応終了後の重質炭酸カルシウム粒子の表面形状が、反応前の不規則な破片状の形状と比べて、比較的滑らかな形状に変化していたことから考察すると、重質炭酸カルシウム粒子表面にも晶出したと推定される。

【0053】実施例8]25℃に調節した濃度5.0重量%の試薬塩化カルシウム溶液2.0kgに、濃度10重量%の試薬炭酸ナトリウム溶液を8.0ml/minの速度で滴下し炭酸化反応を開始した。炭酸化率が15%に達した時点で、コロイダルシリカ(短径15nm、長径100nmの細長い形状)の20重量%溶液100g(SiO₂重量に換算して、生成する炭酸カルシウム100g当たり22g)を添加するとともに、引き続き炭酸ナトリウム溶液を滴下して炭酸化反応を継続させ、スラリーのpHが9に達した時点で炭酸化反応を終了させた。

【0054】得られた生成物はSEMでの観察によると、粒子径10~20μmの球状炭酸カルシウム粒子表面のほとんど全てにコロイダルシリカが付着し固定されたシリカ-炭酸カルシウム複合粒子であり、シリカの単独粒子は観察されなかった。

【0055】実施例9]濃度20重量%の重質炭酸カルシウム(平均粒径5.1μm、比表面積11,300cm²/g)スラリー2.0kgに試薬塩化カルシウムを8.0g加え、25℃に調節した。このスラリーを攪拌しながら、試薬炭酸ナトリウム0.10重量%溶液を8.0ml/minの速度で滴下し炭酸化を開始した。炭酸化率が10%に達した時点で、コロイダルシリカ(短径15nm、長径100nmの細長い形状)の20重量%溶液100g(SiO₂重量に換算して、重質炭酸カルシウム100g当たり5g)を添加するとともに、引き続き炭酸ナトリウム溶液を滴下して炭酸化反応を継続させ、スラリーpHが9に達した時点で炭酸化反応を終了させた。

【0056】得られた生成物は、SEMでの観察によると、粒子径0.2~20μmの重質炭酸カルシウム表面

の約7割にコロイダルシリカ粒子が付着、固定されているシリカ-炭酸カルシウム複合粒子であり、単独粒子のシリカ粒子が認められなかった。水酸化カルシウムの炭酸化反応によって生成した炭酸化カルシウムは、粒径0.04~0.06μmの新たな粒子を形成して、重質炭酸カルシウム表面に付着しているのが確認されたほか、反応終了後の重質炭酸カルシウム粒子の表面形状が、反応前の不規則な破片状の形状と比べて、比較的滑らかな形状に変化していたことから考察すると、重質炭酸カルシウム粒子表面にも晶出したと推定される。

【0057】[比較例1]30℃に調節した水酸化カルシウムの7.8重量%スラリー2.0kgに、濃度25容量%の二酸化炭素と空気との混合ガスを、水酸化カルシウム100g当たり1.2リットル毎分の速度で導入し炭酸化反応を開始した。炭酸化率が20%に達した時点で、天然シリカである珪砂粉末(平均粒子径が2.8μmになるまで粉砕した天然の石英)を63g(SiO₂重量に換算して、生成する炭酸カルシウム100g当たり30g)を添加するとともに、引き続き混合ガスを導入して炭酸化反応を継続させ、スラリーpHが7に達した時点で炭酸化反応を終了させた。得られた生成物をSEMで観察すると、天然シリカは、長径2.0μm、短径0.4μmの紡錘状炭酸カルシウム粒子表面には全く見られず、独立した粒子を形成していた。

【0058】[比較例2]30℃に調節した濃度7.4重量%の水酸化カルシウムスラリー2.0kgに、濃度25容量%の二酸化炭素と空気との混合ガスを、水酸化カルシウム100g当たり1.2リットル毎分の速度で導入し炭酸化反応を行い、スラリーpHが7に達した時点で炭酸化反応を終了させた。この炭酸カルシウムスラリーを攪拌しながら、コロイダルシリカ(平均粒子径45nm、球状)の20重量%溶液300g(SiO₂重量に換算して、生成する炭酸カルシウム100g当たり30g)を添加し、再度、混合ガスを30分間導入した。得られた生成物は、SEMでの観察によると、コロイダルシリカは、長径2.0μm、短径0.4μmの紡錘状炭酸カルシウム粒子表面には全く吸着せず、独立した粒子を形成していた。

【0059】[比較例3]濃度20重量%の重質炭酸カルシウム(平均粒径5.1μm、比表面積11,300cm²/g)スラリー2.0kgを攪拌しながら、コロイダルシリカ(平均粒子径20nm)の20重量%溶液200g(SiO₂重量に換算して、重質炭酸カルシウム100g当たり10g)を添加し、濃度25容量%の二酸化炭素と空気との混合ガスを30分間導入した。得られた生成物をSEMで観察すると、コロイダルシリカは重質炭酸カルシウム粒子表面には全く吸着せず、全く別の粒子として観察された。

【0060】

【本発明の効果】本発明のシリカ-炭酸カルシウム複合

粒子は、炭酸カルシウム表面に平均粒子径1~100nmの合成シリカが付着し固定されているものであり、シリカの優れた特性と炭酸カルシウムの優れた特性の両方を有する。また、本発明のシリカー炭酸カルシウム複合粒子の製造方法は、炭酸カルシウムの炭酸化工程で合成シリカを添加するという新規でかつ簡便な手法であり、容易に実施することができるものである。

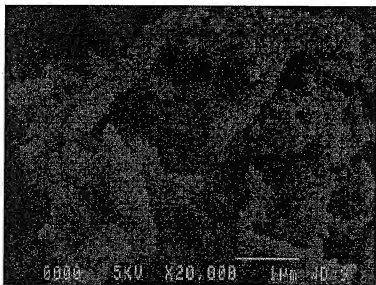
【0061】そして、本発明のシリカー炭酸カルシウム複合粒子を、各種填料や顔料として用いた場合、印刷用紙の印刷適性の向上や、ゴム、プラスチック等の強度向上

＊上といった効果ばかりでなく、炭酸カルシウムへの耐酸性付与、炭酸カルシウム表面の多孔質化による担持体としての利用、又はシリカの触媒作用に基づくところの炭酸カルシウムの酸性物質、有害ガスの吸着除去もしくはその除去能力の向上等、高機能性炭酸カルシウムとして幅広い分野において優れた性能が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られたシリカー炭酸カルシウム複合粒子の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡（SEM）写真である（×20,000）。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G076 AA16 AB06 BA34 BB03 BD01
 BD02 CA01 CA02 CA26 DA02
 DA15 DA25
 4J002 AA011 DE236 DJ016 FB076
 FD016 FD096
 4L055 AG12 AG18 AG94 AG98 AH01
 AH02 AJ04 BE08 EA16 EA29
 FA15 GA15

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成14年1月15日(2002.1.15)

【公開番号】特開2001-247310(P2001-247310A)

【公開日】平成13年9月11日(2001.9.11)

【年通号数】公開特許公報13-2474

【出願番号】特願2000-58272(P2000-58272)

【国際特許分類第7版】

C01F 11/18

// C08K 9/02

D21H 17/67

[F I]

C01F 11/18 D

C08K 9/02

D21H 17/67

【手続補正書】

【提出日】平成13年7月26日(2001.7.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭酸化反応終了までに合成シリカ微粒子を添加し、炭酸カルシウムの表面に平均粒子径が1nm～100nmの範囲にある合成シリカ微粒子を付着させ固定したことを特徴とするシリカ-炭酸カルシウム複合粒子。

【請求項2】炭酸カルシウムが化学的沈澱反応により生成した合成炭酸カルシウムであることを特徴とする請求項1に記載のシリカ-炭酸カルシウム複合粒子。

【請求項3】炭酸カルシウムが紡錘状炭酸カルシウムであることを特徴とする請求項1に記載のシリカ-炭酸カルシウム複合粒子。

【請求項4】炭酸カルシウム表面に固定したシリカがコロイダルシリカ微粒子及び/又は無水シリカ微粒子であることを特徴とする請求項1、2または3に記載のシリカ-炭酸カルシウム複合粒子。

【請求項5】炭酸カルシウムの形成工程である炭酸化反応過程において、合成シリカ微粒子を添加し、その後炭酸化反応を完了させることを特徴とするシリカ-炭酸カルシウム複合粒子の製造方法。

【請求項6】合成シリカの添加時期が、炭酸化反応過程において、炭酸化率が95%に達するまでであることを特徴とする請求項5に記載のシリカ-炭酸カルシウム複合粒子の製造方法。

【請求項7】合成シリカの添加時期が、炭酸化反応過

程において、炭酸カルシウムの結晶核生成後から炭酸化率が95%の間であることを特徴とする請求項5に記載のシリカ-炭酸カルシウム複合粒子の製造方法。

【請求項8】炭酸カルシウムが紡錘状炭酸カルシウムであることを特徴とする請求項5、6又は7に記載のシリカ-炭酸カルシウム複合粒子の製造方法。

【請求項9】炭酸化過程で添加する合成シリカが、コロイダルシリカ及び/又は無水シリカであることを特徴とする請求項5ないし8のいずれか1項に記載のシリカ-炭酸カルシウム複合粒子の製造方法。

【請求項10】請求項1ないし9のいずれか1項に記載のシリカ-炭酸カルシウム複合粒子を含有する填料又は顔料。

【請求項11】請求項1ないし9のいずれか1項に記載のシリカ-炭酸カルシウム複合粒子を含有する印刷用紙、ゴム又はプラスチック。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】これらの技術は炭酸カルシウムの欠点を補いシリカの有する特性を生かすという点で、ある程度の効果を見ることができ。しかしながら、その複合体は、特公平4-83007号公報あるいは特開平11-29319号公報に開示の物理的手法によるものを除き、系内で炭酸カルシウムの表面にシリカを沈澱させシリカ膜を被覆しようとするもの、炭酸カルシウムとシリカとを共沈したもの、あるいはケイ酸カルシウムを形成しそれを更に炭酸化したものであり、いずれも系外よりシリカ微粒子を添加し炭酸カルシウム表面にシリカ微粒子を付着、固定したのではない。